

# A STUDY ON THE SYSTEM Cu-Fe-S -PHASE EQUILIBRIUM IN THE CENTRAL PORTION- (Cu-Fe-S系 の研究 -系中央部の相平衡-)

著者	上野 禎一
号	696
発行年	1981
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/24345">http://hdl.handle.net/10097/24345</a>

氏名・(本籍)	うえの 野 禎 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 6 9 6 号
学位授与年月日	昭 和 56 年 2 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 地学専攻
学位論文題目	A STUDY ON THE SYSTEM Cu-Fe-S—PHASE EQUILIBRIUM IN THE CENTRAL PORTION— ( Cu-Fe-S 系の研究 一系中央部の相平衡一)
論文審査委員	(主査) 教 授 荻 木 浅 彦 教 授 植 田 良 夫 教 授 砂 川 一 郎 教 授 青 木 謙 一 郎

# 論文目次

## ABSTRACT

1. INTRODUCTION
2. PREVIOUS STUDIES OF THE Cu-Fe-S SYSTEM
3. EXPERIMENTAL APPARATUS AND METHODS
4. STARTING MATERIALS AND THEIR SYNTHESSES
5. PHASE RELATIONS IN THE Cu-Fe-S SYSTEM BY DRY METHOD
6. PHASE RELATIONS IN THE  $\text{CuFeS}_2$ -FeS JOIN BY DRY METHOD
7. PHASE RELATIONS IN THE Cu-Fe-S SYSTEM UNDER HYDROTHERMAL CONDITION
8. ON SULFUR-FUGACITIES IN THE CENTRAL PORTION OF THE Cu-Fe-S SYSTEM
9. SUMMARY

## 論文内容要旨

Cu-Fe-S系に属する鉱物群は、天然の鉱床中に最も普遍的に産する為、鉱床の生成環境や生成機構を解明する目的でこの系に関する相平衡の研究が、ここ40年以上に渡り多くの研究者により続けられてきた。この系の最初の系統的な相平衡の研究は Merwin & Lombard (1937) によりなされた。その後、Yund & Kullerud (1966) により 700°C から 200°C までの相関係が明らかにされ、鉱石の生成環境や鉱石の組織に関していくつかの説明がなされた。しかし近年、黄銅鉱の安定性とその固溶体範囲に疑問がもたれ、Mukaiyama & Izawa (1970), Barton (1973), Cabri (1973) 等により再検討が加えられた。又前二者は、硫黄フュガシチーの値も測定し、いくつかの鉱物組合せにおける温度との関係をも明らかにした。Sugaki et al. (1975) は、金チューブを用いた温度勾配運搬法により、350°C および 300°C での系中央部の熱水条件下における相平衡関係を明らかにした。

この様にこの系の研究は幅広い領域に渡っているが、この系の完全な理解の為には、決して実験数が充分とはいえず、従来の各研究が断片的なものであることは否定できない。そこでこの研究では、まず乾式法による相平衡の研究を 320°C ~ 600°C において行ない、400°C, 500°C, 600°C における系全体の相平衡図を示し、又 400°C 以下においては、鉱床の生成環境を考える場合重要な黄銅鉱-磁硫鉄鉱 tie line と中間固溶体-黄鉄鉱 tie line の関係を示した。又熱水条件下におけるこの系の相平衡関係を 400°C, 500°C の各温度、1000 kg/cm<sup>2</sup> (一部は圧力効果を調べる為に 2000 kg/cm<sup>2</sup>) の圧力下で明らかにしてみた。そして乾式法で得た試料を用いて硫黄フュガシチーの値を測定し、系中央部、特に中間固溶体内での硫黄フュガシチーの値と、この系のいくつかの相組合せのもと硫黄フュガシチーと温度との関係を明らかにし、それらを用いて天然の鉱石中の鉱物組合せと、その生成条件(温度、硫黄フュガシチー)との関係を把握してみた。それらの結果を以下に要約する。

### 〈乾式法による相平衡〉

出発物質としては純度 99.999% 以上の電解銅 99.99% 以上の電解鉄、純度 99.99% 以上の結晶硫黄、およびそれらを用いて合成された銅藍、輝銅鉱、磁硫鉄鉱、黄銅鉱、斑銅鉱、nukundamite が用いられた。試料は水中急冷法によりとり出され、反射顕微鏡、X線粉末ギニエカメラにより相の同定がなされた。今回の実験において中間固溶体、斑銅鉱固溶体、磁硫鉄鉱固溶体、黄銅鉱固溶体の4つの固溶体が生じているが、各相の化学組成を求める為に、E. P. M. A. による分析が行なわれた。

600°C においては、中間固溶体、斑銅鉱固溶体、磁硫鉄鉱固溶体の3つの固溶体と、黄鉄鉱、銅、鉄、硫黄(液体)が安定に存在している。中間固溶体は、銅が 15.0 ~ 33.0 原子%、鉄が 21.0 ~ 35.0 原子%、硫黄が 45.8 ~ 49.8 原子%の広い組成範囲をもち、talnakhite, mooihoekite,

haycockite 組成を含むが、黄銅鉱、キューバ鉱組成を含まない。斑銅鉱固溶体は Cu-S join から定比組成  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  を越えて鉄、硫黄に富む方向にのびており、鉄の最大含有量は約 16 原子％、硫黄の最大含有量は約 43 原子％である。磁硫鉄鉱固溶体は Fe-S join 上では FeS から硫黄 54.5 原子％までのびており、銅の最大固溶量は 3.6 原子％である。

500°Cにおいては、中間固溶体、斑銅鉱固溶体、磁硫鉄鉱固溶体、黄銅鉱固溶体の 4 つの固溶体と黄鉄鉱、銅藍、nukundamite、銅、鉄、硫黄(液体)が安定に存在している。中間固溶体は、銅が 15.9~28.8 原子％、鉄が 23.8~34.8 原子％、硫黄が 45.8~49.8 原子％の組成範囲をもち、600°Cでの固溶体範囲よりも一回り小さくなっている。中間固溶体の格子定数は 5.29 Å から 5.34 Å まで変化し、硫黄の原子分率が小さくなる程、大きくなるという関係を見出した。斑銅鉱固溶体は 600°Cのそれとあまりかわらず、斑銅鉱-硫黄、斑銅鉱-黄鉄鉱、そして斑銅鉱-鉄の tie line が安定に存在しており、この関係は従来の乾式法による結果と一致している。磁硫鉄鉱固溶体は、硫黄を最大 54.0 原子％、銅を最大 2.1 原子％まで含む。黄銅鉱固溶体は定比組成  $\text{CuFeS}_2$  から  $\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{1.04}\text{S}_{2.00}$  組成までの小さい範囲を占める。これは Sugaki et al. (1975) による熱水条件下 350°Cの結果よりも小さい範囲である。

400°Cにおいては、500°Cと同様、4 つの固溶体と 6 つの相が安定に存在している。中間固溶体は、銅が 15.8~27.5 原子％、鉄が 25.0~34.8 原子％、硫黄が 46.5~49.4 原子％の組成範囲をもち、500°Cの固溶体範囲よりもさらに一回り小さくなっている。斑銅鉱固溶体は、600°C、500°Cの結果に比べてやや小さくなり鉄の最大固溶量は約 15.1 原子％である。磁硫鉄鉱固溶体は、硫黄、銅の最大含有量が、それぞれ、53.4、1.2 原子％とさらに小さくなっている。黄銅鉱固溶体は、 $\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{0.98}\text{S}_{2.00}$ ~ $\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{1.02}\text{S}_{2.00}$  という組成範囲をもち、500°Cのそれと比較して銅に富む方向へ 0.5 原子％程移動している様である。500°Cと同様、斑銅鉱-黄鉄鉱 tie line が存在しているが、斑銅鉱-硫黄 tie line にかわって銅藍-nukundamite tie line が、又斑銅鉱-鉄 tie line にかわって磁硫鉄鉱-銅 tie line が生じている。

320°C~350°Cの間で、中間固溶体-黄鉄鉱から黄銅鉱-磁硫鉄鉱 tie line への変化を確認する為に、組成  $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$  の合成磁硫鉄鉱と合成黄銅鉱を用いて相平衡実験を行った結果、この tie line 変化の温度は  $325 \pm 5^\circ\text{C}$  であり、Yund & Kullerud (1966) の示したものより 10°C程低いことがわかった。

#### 〈熱水条件下における相平衡〉

熱水条件下での相平衡実験は金チューブを用いて温度勾配運搬法により行なわれた。nutrient material としては、乾式法により得られた各合成の組合せを、溶媒には 5 モル重量濃度の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を用いた。その結果、500°C、1000 kg/cm<sup>2</sup>および 400°C、1000 kg/cm<sup>2</sup>の相平衡図を得ることができた。500°C、400°Cともに、中間固溶体、斑銅鉱固溶体、磁硫鉄鉱固溶体、黄銅鉱固溶体の 4 つの固溶体と黄鉄鉱、銅藍、nukundamite が合成された。中間固溶体の領域は、乾式法

の結果に比べると銅に富む方向に拡大している様である。500°C, 2000 kg/cm<sup>2</sup>の実験を追加して行ってみた結果、この固溶体の大きさに圧力が影響を与えることが明らかになった。このことは従来、天然の鉱石にみられる離溶現象の説明として温度の低下が考えられていたが圧力の低下をも考慮に入れなくてはならないということを意味する。又 Sugaki et al ( 1975 ) の熱水条件下における 350°C, 300°Cの結果と同様に、nukundamite- 黄銅鉱の tie line が 400, 500°Cともに安定に存在していることが確かめられた。この乾式法との大きな違いは圧力、溶媒等の影響も考えられるが、Sugaki et al. ( 1975 ) により指摘された様に、黄鉄鉱の反応の遅さを考えると、乾式法の結果が非平衡である可能性がある。中間固溶体-黄鉄鉱から黄銅鉱-磁硫鉄鉱 tie line への変化の圧力の影響を調べる為に、0 ~ 2000 kg/cm<sup>2</sup>の範囲で相平衡実験を行った結果、2000 kg/cm<sup>2</sup>までは、この tie line 変化の温度が 325 ± 5 °C とほぼ一定で、圧力が大きな影響を与えていない様である。

#### ＜硫黄フュガシチーと相平衡＞

この系の中心部を中央に、400~600°Cの温度範囲で electrom-tarnish 法と pyrrhotite-indicator 法を用いて硫黄フュガシチーを測り、400°C, 500°C, 600°Cでの系中央部全体の硫黄フュガシチーの値の変化と各鉱物組合せとの関係を明らかにした。中間固溶体内部では 400°Cで  $10^{-16.0} \sim 10^{-7.0}$  気圧, 500°Cで  $10^{-12.5} \sim 10^{-4.2}$  気圧, 600°Cで  $10^{-8.6} \sim 10^{-1.0}$  気圧とかなり大きな変化を示し、各温度での硫黄フュガシチーの等値線は固溶体ののびにほぼ平行する。400°C, 500°Cにおいては、系中央部の univariant assemblage としては、斑銅鉱 + 黄鉄鉱 + 黄銅鉱の組み合わせが最も高い硫黄フュガシチー値をもち、それぞれ  $10^{-4.8}$ ,  $10^{-2.5}$  気圧である。又、中間固溶体 + 斑銅鉱 + 磁硫鉄鉱の組合せが、最も低い硫黄フュガシチー値をもちそれぞれ、 $10^{-16.0}$ ,  $10^{-12.5}$  気圧である。600°Cにおいては、液体硫黄の安定な領域が最も高い硫黄フュガシチー値、 $10^{-0.1}$  気圧をもち、最も低い値をもつのは、中間固溶体 + 斑銅鉱 + 磁硫鉄鉱の組合せで、その値は  $10^{-8.6}$  気圧である。これらの鉱物組合せと硫黄フュガシチー値、温度との関係を  $f_{S_2}$ -T 図上に示し、日本の鉱床に産する鉱石中の鉱物組合せから、その生成条件を推察してみた。

黒鉄鉱床にしばしばみられる斑銅鉱 + 黄銅鉱 + 黄鉄鉱の組合せは、Cu-Fe-S 系の鉱物組合せの中では高い硫黄フュガシチーをもつことが明らかである。又、共生する閃亜鉛鉱中の FeS 含有量が低い (1 モル%以下) ことから、その生成温度は 320°C 以下ということがわかる。この温度条件は、流体包有物による研究結果と一致している。又接触交代鉱床にしばしばみられるキューバ鉱 + 黄銅鉱 + 磁硫鉄鉱の組合せは、キューバ鉱を中間固溶体の低温型と考えれば今回の実験結果から、比較的低い硫黄フュガシチーをもつことが明らかであり、共生する閃亜鉛鉱の FeS 含有量 (20~30 モル%) から個々の鉱石でその生成温度と、生成時の硫黄フュガシチー値を同時にみつめることができる。その他熱水鉱床においても、個々の鉱床で、その鉱物組合せから、その生成条件を推察することが可能であり、又、今回得られた結果は、他の系の研究、例えば Cu-Fe-Zn-S 系, Cu-Fe-Mn-S 系, Cu-Fe-Ni-S 系, Cu-Fe-Sn-S 系等への基礎的な資料を与えることになる。

## 論文審査の結果の要旨

上野禎一提出の論文は天然における金属鉱床に普遍的に産する Cu-Fe-S 系鉱物の相平衡を実験的に究め、これよりえた相図より金属鉱石の生成機構およびその条件を詳らかにしようとするものである。本論文はまずシリカガラス真空封管を用いる乾式法および金チューブと 5 m 塩化アンモニウム水溶液を用いる熱水法を使用して斑銅鉱、黄銅鉱、中間固溶体、磁硫鉄鉱および黄鉄鉱などの主要な Cu-Fe-S 系鉱物を合成し、この合成物についてギニエカメラによる粉末 X 線回折、EPMA による化学分析などでの相の同定、固溶体領域の決定、安定鉱物組合せを明らかにした。それらの実験的資料にもとづいて 400°C、500°C および 600°C における Cu-Fe-S 系の相図とくに中央部の相関係を明確にし、これによれば、黄銅鉱はきわめて限られた範囲で固溶体を作り、斑銅鉱、中間固溶体、黄鉄鉱と共生する。しかし、天然の鉱石にみられる黄銅鉱-磁硫鉄鉱組合せは 400°C 以上では現出せず、325°C 以下で現われる低温性組合せであることを明らかにした。一方中間固溶体は上記の温度範囲で、広い領域を有し、斑銅鉱、黄銅鉱、磁硫鉄鉱および黄鉄鉱と安定に組合う。しかし、325°C 以下で中間固溶体-黄鉄鉱結線が黄銅鉱-磁硫鉄鉱結線に置換されるため、中間固溶体は黄鉄鉱とは共存せず、黄銅鉱、磁硫鉄鉱と組合い、天然の鉱石に類似する。中間固溶体の範囲は温度に比例するが、圧力によってもその領域が変化し、銅にとむ方向に移動する。しかし、これらの鉱物組合せは圧力 (1,000 kg/cm<sup>2</sup> または 2,000 kg/cm<sup>2</sup>) によって変化しない。斑銅鉱も主として銅・鉄置換による固溶体を形成し、鉱石中にみられる斑銅鉱中の黄銅鉱離溶組織も十分に説明できる。この系の安定鉱物組合せか固溶体領域を規制する要因として温度・圧力のほかに硫黄フュガシティーがある。本論文ではエレクトラム腐蝕法および磁硫鉄鉱法を併用して、中間固溶体およびこれと組合う一変系鉱物組合せの硫黄フュガシティーを 400°C~600°C で測定している。これらの結果は天然における金属鉱石の生成条件を定量的に考察する上にきわめて重要な資料であり、また相平衡実験より求めた Cu-Fe-S 系の相図は天然の鉱石の生成過程を追求するための貴重な基礎資料で、金属鉱床の成因、とくにその鉱石鉱物の生成機構の究明に貢献した本論文の価値を高く評価することができる。

よって上野禎一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。